

BAYER AG

2000.02.04 2000-1004893(+2000DE-1004893) (2001.08.09) C11D  
3/386, 3/37, D06M 16/00, D06P 5/02, 5/15

Two-component system for giving a stone-wash effect to dyed fabric of or containing cotton wool, comprises a cellulase(s) and an aqueous polymer dispersion comprising a styrene/(meth)acrylate copolymer grafted on starch (Ger)

C2001-184336 N(AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ  
CA CH CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB  
GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR  
KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN  
MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK  
SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW)  
R(AT BE CH CY DE DK EA ES FI FR GB GH GM GR  
IE IT KE LS LU MC MW MZ NL OA PT SD SE SL SZ  
TR TZ UG ZW)

Addnl. Data: FRANKE G, VOGT U, SCHINDLER M, HAUSCHEL B,  
PIRKOTSCH M  
2001.01.23 2001WO-EP00705

NOVELTY

A(3-AA, 3-A5A, 4-C4A, 4-F6E2, 10-C3B, (2-G) D(11-  
B10, 11-B19) F(3-H)

Two-component system for giving a stone-wash effect to dyed fabric of or containing cotton wool contains an aqueous polymer dispersion comprising a styrene/(meth)acrylate copolymer grafted on starch.

#### DETAILED DESCRIPTION

Two-component system for giving a stone-wash effect to dyed fabric of or containing cotton wool comprises a cellulase(s) and an aqueous polymer dispersion comprising a styrene/(meth)acrylate copolymer grafted on starch.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) a process for achieving a stone-washed effect on fabric of or containing cotton wool involving using this system; and
- (2) the obtained treated fabric.

#### USE

The polymer dispersion is used to give a stone-wash effect to dyed fabric of or containing cotton wool (claimed).

WO 200157173-A+

#### ADVANTAGE

The effect is good with very little backstaining.

#### EXAMPLE

A system was prepared by mixing 100.2 g cationic potato starch in 926 g water, 23.2 g 1% FeSO<sub>4</sub>, 67.4 g 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a solution of 168.75 g styrene, 78.75 g n-butyl acrylate and 45 g methyl methacrylate, followed by 85.3 g 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, then 350 g water and 1.2 g 85% tert. butyl hydroperoxide and filtering. the dispersion was reacted with 10 10% EDTA and 12 g 10% caustic soda to pH 6.5 to give a dispersion of solids content 19.8 wt.% and viscosity below 10 mPas. When this dispersion was used at 4 wt.% in a jeans stone-washing process, the backstaining was 1 inside the legs and 1 inside the pockets, cf. 6 and 6 (1 = low, 9 = high) without it.

#### TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Materials: The polymer comprises a dispersion obtained by emulsion polymerizing 30-60 wt.% optionally substituted styrene(s), 30-60 wt.% 1-18C alkyl (meth)acrylate(s), preferably (m)ethyl-, propyl-, n-butyl-, isobutyl-, tert. butyl-, hexyl-, 2-ethylhexyl- or stearyl-(meth)acrylate, especially a 10:90 - 90:10 ratio of acrylate:methacrylate, and 0-10 wt.% comonomer(s) in the

presence of 10-40 wt.% starch(es) (claimed). The cellulase is acidic or neutral and is preferably 1,4-β-D-glucan-4-glucanohydrolase, endo-1,3(4)-β-glucanase, β-glucosidase and/or cellulose-1,4-β-cellobiosidase (claimed).  
(29pp2522DwgNo.0/0)

WO 200157173-A

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. August 2001 (09.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/57173 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C11D 3/386,  
3/37, D06M 16/00, D06P 5/02, 5/15(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00705

(22) Internationales Anmeldedatum:  
23. Januar 2001 (23.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 04 893.5 4. Februar 2000 (04.02.2000) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRANKE, Günter  
[DE/DE]; Landrat-Trimborn-Str. 60, 42799 Leichlingen  
(DE). VOGT, Uwe [DE/DE]; Claire-Waldoff-Str. 36,  
40789 Monheim (DE). SCHINDLER, Markus [DE/DE];  
Hukerweg 9, 26723 Emden (DE). HAUSCHEL, Bernd  
[DE/DE]; Mühlenweg 90, 51373 Leverkusen (DE).  
PIRKOTSCH, Michael [DE/DE]; Lützenkirchener Str.  
367, 51381 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: TWO-COMPONENT SYSTEM FOR THE PRODUCTION OF A STONE-WASH EFFECT ON DYED COTTON FAB-  
RICS OR FABRICS CONTAINING COTTON(54) Bezeichnung: 2-KOMPONENTENSYSTEM ZUR HERSTELLUNG EINES STONE-WASH-EFFEKTES AUF GEFÄRB-  
TEM BAUMWOLL- ODER BAUMWOLLHALTIGEN GEWEBEN(57) Abstract: A novel enzymatic two-component system used to create an excellent stone-wash effect on dyed cotton fabrics or  
fabrics containing cotton, accompanied by very little backstaining. The two-component system contains special aqueous polymer  
dispersions in addition to a cellulase component.(57) Zusammenfassung: Mit Hilfe eines neuen enzymatischen 2-Komponentensystems gelingt es, auf gefärbten Baumwoll- oder  
baumwollhaltigen Geweben einen exzellenten Stone-wash Effekt zu erzeugen bei einem gleichzeitig sehr geringen Backstaining.  
Das 2-Komponentensystem enthält neben einer Cellulase-Komponente spezielle wässrige Polymerdispersionen.

WO 01/57173 A1

**2-Komponentensystem zur Herstellung eines Stone-wash-Effektes auf gefärbtem Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein enzymatisches 2-Komponentensystem zur Erzeugung eines Stone-wash-Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben, das Verfahren zur Erzeugung des Stone-wash-Effektes unter Einsatz des 2-Komponentensystems sowie die entsprechend behandelten gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Gewebe.

10

Um den mit Indigo oder anderen Farbstoffen gefärbten Jeans-Geweben den typischen „wash-out-look“ oder „used-look“ zu verleihen, werden die Jeans-Gewebe nicht nur einer oxidativen Bleiche z.B. mit Hypochlorit unterzogen, sondern es wird auch ein sogenannter „Stone-Wash“ Prozess durchgeführt. Hierbei kommen traditionell Bimssteine zum Einsatz, was jedoch mit erheblichen Nachteilen verbunden ist. Häufig treten Schäden an Stoff, Nähten und Waschmaschinen auf (Lexikon für Textilveredelung, Laumann-Verlag, 1995, S. 2028).

15

Aus diesem Grund wird heutzutage ein Großteil der Indigo-gefärbten Jeansproduktion nicht mehr mit Steinen behandelt, sondern vielmehr einem enzymatischen Stone-wash Prozess unterzogen. Als Enzym wird dabei üblicherweise eine Cellulase verwendet. Sie löst partiell die Oberfläche der Baumwollfaser ab, auf der sich der Indigo-Farbstoff befindet. Dadurch kommen darunterliegende, nicht gefärbte und somit weiße Bereiche der Baumwollfaser zum Vorschein. Auf diese Art und Weise wird durch die Verwendung der Cellulasen ein ähnlicher optischer Effekt erzielt wie mit den traditionellen Bimssteinen (Lexikon für Textilveredelung, Laumann-Verlag, 1995, S. 2028).

20

25

Die bei dem enzymatischen Stone-wash Prozess zum Einsatz kommenden Cellulasen lassen sich in saure und neutrale Typen unterteilen. Mit den Begriffen „sauer“ und „neutral“ wird dabei umschrieben, bei welchem pH-Wert das Enzym optimal einge-

30

setzt werden kann. Bei sauren Cellulasen ist dies ein Bereich von ungefähr 4 - 6 und bei den neutralen Cellulasen ein Bereich von ungefähr 6 - 8. Die sauren Cellulase-Typen zeichnen sich im Vergleich zu den neutralen Cellulasen durch einen höheren Abrieb und daher einen stärkeren Stone-wash-Effekt aus. Sie ermöglichen somit kürzere Behandlungszeiten und sind zudem billiger, wodurch sie einen deutlichen ökonomischen Vorteil gegenüber den neutralen Cellulasen besitzen. Ein nachteiliger Effekt, der sowohl bei den neutralen als auch bei den sauren Cellulasen auftritt, bei letzteren allerdings deutlich stärker ausgeprägt ist, ist das sogenannte „Backstaining“. Hierbei handelt es sich um die Rückanschmutzung der Baumwolle mit an sich schon abgelöstem Farbstoff. Diese Rückanschmutzung betrifft alle nicht gefärbten Teile der Jeans, d.h. auch den ungefärbten Schussfaden, die Innentaschen und die durch die Cellulase-Behandlung schon entfärbten Bereiche. Durch das Backstaining entsteht ein unerwünscht kontrastarmes Warenbild. Insbesondere färben sich die Innenseite sowie die Innentaschen der Jeans blau.

Zur Verringerung des Backstainings bei der Behandlung mit Cellulasen werden der Enzym-Behandlungsflotte gemäß dem Stand der Technik verschiedenste Additive zugesetzt. So werden in Am. Dyestuff Reporter, 1996, 8, 64-72 oberflächenaktive Tenside als geeignete Additive beschrieben. In der WO-A-94/29426 wird der kombinierte Einsatz einer sauren Cellulase mit einer speziellen Protease beschrieben, um das Backstaining zu minimieren. Aus der EP-A-0 307 564 ist ferner ein Verfahren zum Schaffen unterschiedlich gefärbter Bereiche von Textilien aus Cellulose durch Behandeln mit einer wässrigen Flotte bekannt, die neben Cellulasen nichtionische Tenside vom Typ der Fettalkoholethoxylate mit bis zu 20 Ethylenoxideinheiten pro Mol Fettalkohol enthalten. Auch aus der DE-A-196 06 619 ist es bekannt, saure Cellulasen in Kombination mit Fettalkoholpolyglykolethern und anorganischen und/oder organischen Puffersalzen einzusetzen. Gemäß D.B. Shook, AATCC Int. Conf. and Exhibition, 1994, 34-41, wird bei Verwendung spezieller Mischungen aus Fettalkoholethoxylaten und Alkansulfonaten eine gute Anti-Backstaining-Wirkung erzielt, allerdings verbunden mit einer Enzymdesaktivierung durch die anionische Alkansulfonatkomponente. Auch Alkylphenoethoxylate und nichtionische tertiäre

Aminoxide oder Alkanolamine hemmen die Cellulase stark und sind deshalb weniger geeignet.

5 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, ein neues Additiv zu finden, das bei Kombination mit Cellulasen in einem enzymatischen Stone-wash-Prozess zu einem verringerten Backstaining führt.

10 Es wurde nun überraschend gefunden, dass diese Aufgabe durch ein neues 2-Komponentensystem gelöst werden kann, bei dem Cellulasen mit speziellen wässrigen Polymerdispersionen kombiniert werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein 2-Komponentensystem zur Erzeugung eines Stone-wash-Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben, welches die beiden Komponenten

15 A mindestens eine Cellulase und  
B eine wässrige Polymerdispersion, bei deren Feststoffteilchen es sich um Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate handelt, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind, enthält.

20 Als Komponente B kommt eine wässrige Polymerdispersion zum Einsatz, deren Feststoffteilchen Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate darstellen, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind.

25 Bevorzugt sind diese wässrigen Dispersionen von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten erhältlich durch eine radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation von

(a) 30-60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols  
30-60 Gew.-% mindestens eines Acryl- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylesters und  
30 0-10 Gew.-% an einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten

copolymerisierbaren Monomeren, die von (a) und (b) verschieden sind,

in Gegenwart von

- 5 (b) 10-40 Gew.-% Stärke,  
wobei die Gew.-% Angaben jeweils auf die Summe der Gew.-% aus (a) + (b) + (c) + (d) bezogen sind und diese Summe der Gew.-% 100 ergibt.

- 10 Derartige wässrige Dispersionen von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten sind bereits zum Einsatz als Oberflächenleimungsmittel für Papier, Pappe und Karton aus der WO-A-99/42490 bekannt.

- 15 Als Monomere der Gruppe (a) sind Styrol sowie substituierte Styrole, wie z.B.  $\alpha$ -Methylstyrol oder Vinyltoluol, oder auch Mischungen aus diesen Komponenten geeignet.

- 20 Als Monomere der Gruppe (b) eignen sich Acryl- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylester einzeln oder im Gemisch. Beispiele hierfür sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert. Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat.

- 25 Bevorzugt ist eine Mischung aus zwei Acrylaten und/oder Methacrylaten, wobei insbesondere eine Komponente n-Butylacrylat ist und das Mischungsverhältnis 10:90 bis 90:10 betragen kann. Besonders bevorzugt sind Mischungen aus n-Butylacrylat und tert-Butylacrylat sowie Mischungen aus n-Butylacrylat und Methylmethacrylat.

- 30 Als Monomere der Gruppe (c) kommen ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage, die sich von den unter (a) und (b) genannten Monomeren unterscheiden. Beispiele

hierfür sind Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Vinylacetat, Vinylpropionat, Butadien, Isopren oder Styrolsulfonsäure. Weitere Beispiele sind solche Monomere, die sich von der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure ableiten und durch Ethoxilierung oder Veresterung mit einem aminogruppenhaltigen Alkohol zugänglich sind, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Dimethylaminoethyl(meth)acrylat. Weiterhin kommen vom Acrylamid bzw. Methacrylamid abgeleitete Monomere wie z.B. N-Methylol(meth)acrylamid oder Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid in Frage.

Als Stärke (d) kommt native Stärke, abgebaute Stärke oder derivatisierte und gegebenenfalls zusätzlich abgebaute Stärke in Frage.

Native Stärke wird üblicherweise aus Kartoffeln, Mais, Weizen, Reis oder Tapioka gewonnen. Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren Kartoffel- oder Tapiokastärke, gegebenenfalls in abgebauter und/oder derivatisierter Form verwendet. Kartoffelstärke besteht normalerweise aus ca. 80% Amylopektin und ca. 20% Amylose. Durch gentechnische Veränderung von Kartoffeln ist es möglich, den Amylopektin Gehalt in nativer Kartoffelstärke auf > 95% anzuheben. Solche sogenannten Amylopektinstärken kommen ebenfalls für das erfindungsgemäße 2-Komponentensystem in Betracht.

Abgebaute Stärke kann durch thermische, enzymatische, hydrolytische, oxidative oder bakteriologische Behandlung von nativer Stärke hergestellt werden. Zum Abbau geeignet ist z.B. die Behandlung mit Amylasen bei geeigneter Temperatur oder die Behandlung mit einem Oxidationsmittel wie Natriumhypochlorit, Wasserstoffperoxid oder Peroxodisulfat. Diese Oxidationsmittel können auch im Gemisch eingesetzt werden oder in Kombination mit einer enzymatischen Behandlung, um die Stärke bis zu einem gewissen Molekulargewicht abzubauen. Geeignet ist auch ein hydrolytischer Abbau in Gegenwart von Säuren.

Derivatisierte, d.h. chemisch modifizierte Stärken können durch Umsetzung einer nativen, gegebenenfalls abgebauten Stärke mit bestimmten Derivatisierungsreagentien hergestellt werden. Übliche Arten der Derivatisierung sind die Veretherung und die Veresterung der Stärke. Typische Stärkederivate sind Hydroxyethyl- und Hydroxypropylstärken. Einsetzbar sind auch Stärkederivate, die eine anionische Gruppe enthalten, wie die Phosphatstärken oder auch kationisierte Stärken, die quaternäre Ammoniumgruppen enthalten.

Bevorzugt werden die zuvor beschriebenen Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate in Gegenwart der folgenden Stärketypen als Pflropfgrundlage hergestellt:

1. Oxidativ durch Hypochlorit vorabgebaute Kartoffel- oder Tapiokastärke oder
2. Kationisierte und oxidativ durch Hypochlorit vorabgebaute Kartoffel- oder Tapiokastärke.

Die unter 1. genannte Stärke ist rein anionisch, sie enthält in der Regel Carboxylat- und Phosphatgruppen, während die unter 2. genannte Stärke amphoteren Charakter aufweist, da sie neben den gerade genannten anionischen Gruppen auch kationische, üblicherweise durch Veretherung mit 2-Epoxypropyltrimethylammoniumchlorid eingeführte Gruppen enthält. Die besonders bevorzugten kationisierten Stärken weisen einen Substitutionsgrad DS von 0,01-0,2 auf. Dabei gibt der Substitutionsgrad DS die Zahl der kationischen Gruppen an, die im Durchschnitt pro Anhydroglucoseeinheit der Stärke enthalten sind.

Die Herstellung der im erfindungsgemäßen 2-Komponentensystem verwendeten wässrigen Polymerdispersion erfolgt durch eine radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation. Üblicherweise wird bei einer Temperatur von 30-100°C polymerisiert. Vorzugsweise wird so verfahren, dass die - bevorzugt vorabgebaute - Stärke zunächst in Wasser vorgelegt wird und auf eine Temperatur gebracht wird, die über der Verkleisterungstemperatur der Stärke liegt. Die Verkleisterungstemperaturen der bevorzugten, mit Hypochlorit vorabgebauten Stärken liegen in der Regel zwischen



60 und 70°C. Zur Durchführung der Polymerisationsreaktion ist daher ein Temperaturbereich von 70-100°C bevorzugt, insbesondere wird bei Temperaturen von 75-95°C gearbeitet. Temperaturen von > 100°C sind auch möglich, wenn in einem Druckreaktor unter Überdruck gearbeitet wird.

5

Als vorteilhaft zur Herstellung der beschriebenen Polymerdispersionen hat es sich erwiesen, wenn im Anschluss an die Herstellung der Stärkelösung und unmittelbar vor Initiierung der Polymerisation die vorabgebaute Stärke durch Zusatz von Wasserstoffperoxid noch weiter im Molekulargewicht abgebaut wird. Dazu werden  
10 üblicherweise 0,3-5,0 Gew-% Wasserstoffperoxid (bezogen auf die eingesetzte Stärke und berechnet als 100%iges  $H_2O_2$ ) zur Stärkelösung zugesetzt. Die Menge an Wasserstoffperoxid richtet sich danach, bis zu welchem Molekulargewicht die Stärke abgebaut werden soll.

15 Bevorzugt weist die derart nochmals abgebaute Stärke ein Zahlenmittel des Molekulargewichts  $M_n$  von 500-10000 g/mol auf. Hierdurch wird einerseits später eine gute Dispergierung der bei der Polymerisation entstehenden Latexpartikel gewährleistet und andererseits eine vorzeitige Vernetzung oder Ausfällung des Reaktionsansatzes weitgehend unterdrückt, so dass man sehr feinteilige, lagerstabile Dispersionen erhält  
20 und es nur zu wenig Koagulatbildung (< 1%) kommt. Das Zahlenmittel des Molekulargewichts der Stärke kann z.B. nach der bekannten Methode der Gelpermeationschromatographie unter Kalibrierung gegen Dextranstandards bestimmt werden. Üblicherweise erhält man bei Verwendung der gerade beschriebenen zweifach abgebauten Stärke Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen unter 100 nm. Die mittlere  
25 Teilchengröße kann dabei z.B. durch Laserkorrelationsspektroskopie oder durch Trübungsmessung bestimmt werden.

Zu der wässrigen Stärkelösung gibt man sowohl die Monomeren (a), (b) und (c), entweder getrennt oder als Mischung, als auch den zur Initiierung der Polymerisation  
30 geeigneten Radikalstarter. Dies kann sowohl im Batchverfahren als auch im Zulauf-

verfahren geschehen. Möglich ist auch die kontinuierliche Polymerisation in einer Rührkesselkaskade oder in einem Strömungsrohr.

5 Üblicherweise wird die Polymerisation unter Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt, bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre, z.B. unter Stickstoff. Während der Polymerisation muss der Reaktionsansatz unter Verwendung eines geeigneten Rührers gut durchmischt werden.

10 Im Zulaufverfahren, welches zur Gewinnung einer feinteiligen Dispersion bevorzugt ist, werden die Monomere (a), (b) und (c) und der Radikalstarter, gegebenenfalls in gelöster Form, gleichmäßig zu der in einem Rührwerksreaktor hergestellten Stärkelösung getrennt zudosiert. Zur Erzielung besonderer Effekte kann auch eine ungleichmäßige oder gestaffelte Zugabe der einzelnen Komponenten erfolgen. Der Zeitraum der Zudosierung liegt zwischen 0,5 und 10 Stunden, bevorzugt zwischen  
15 0,75 und 4 Stunden.

Zur Initiierung der Polymerisation werden bevorzugt wasserlösliche Radikalstarter eingesetzt. Besonders geeignet sind beispielsweise Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat oder Wasserstoffperoxid.

20 Einsetzbar sind aber auch öllösliche und in Wasser schwerlösliche organische Peroxide oder Azoverbindungen. Sie liefern jedoch nur weniger stabile Dispersionen mit hohen Koagulatanteilen, die für den gewünschten Einsatzzweck weniger brauchbar sind.

25 Die vorgenannten wasserlöslichen Radikalstarter werden bevorzugt nicht alleine, sondern als Redoxsystem, d.h. in Kombination mit Reduktionsmitteln wie Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit, Natriumdithionit, Ascorbinsäure oder Hydroxymethansulfonsäure-Natriumsalz (Rongalit) angewendet.

30

Die wasserlöslichen Radikalstarter können weiterhin mit Schwermetallsalzen, insbesondere mit Cer-, Mangan- oder Eisensalzen zu einem Redoxsystem kombiniert werden. Besonders bevorzugt ist wegen seiner hohen Pfropfaktivität und der Eignung zur Herstellung von feinteiligen, lagerstabilen und koagulatarmen Dispersionen das Redoxsystem aus Wasserstoffperoxid und einem Eisen(II)salz, z.B. Eisen(II)sulfat oder Eisenammoniumsulfat, welches feinteilige Dispersionen mit hoher Pfropfausbeute liefert. Unter Pfropfausbeute wird dabei der Anteil des Polymeren verstanden, der nach Abschluss der Polymerisation chemisch an die Stärke gebunden ist. Diese schwermetallhaltigen Redoxsysteme sind z.B. in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band E 20, S. 2168" beschrieben.

Weiterhin ist es möglich, dass zur Initiierung ein Dreikomponentensystem aus wasserlöslichem Radikalstarter, Schwermetallsalz und Reduktionsmittel verwendet wird. So kann z.B. Wasserstoffperoxid mit einem Eisensalz und einem der oben genannten Reduktionsmittel eingesetzt werden. Das Reduktionsmittel kann entweder vorgelegt oder gemeinsam mit Monomeren und Radikalstarter zudosiert werden.

Bei der Verwendung des Redoxsystems aus Wasserstoffperoxid und einem Schwermetallsalz wird das Salz, z.B. das Eisen(II)sulfat, üblicherweise der Stärkelösung vor Beginn der Zuläufe von Monomer und Wasserstoffperoxid zugesetzt. Wasserstoffperoxid wird üblicherweise danach gleichzeitig mit den Monomeren, aber in einem räumlich getrennten Dosierstrom dem Reaktionsansatz zugeführt. Die Konzentration an  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen beträgt in der Regel 10-200 ppm bezogen auf den Gesamtansatz, sie kann aber auch höher oder niedriger liegen. Wasserstoffperoxid (berechnet als 100%iges  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wird in Konzentrationen von 0,2-2,0 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Monomere, verwendet. Diese Menge ist zusätzlich zu der Menge an Wasserstoffperoxid zu rechnen, die zum Stärkeabbau verwendet wird.

Zur Erhöhung der Dispergierwirkung können dem Polymerisationsansatz vor Beginn des Monomerzulaufs zusätzlich noch anionische oder nichtionische niedermolekulare Emulgatoren wie Natriumalkylsulfonate, Natriumalkylsulfate, Natriumalkyl-benzol-

sulfonate, Sulfobernsteinsäureester, Fettalkoholpolyglykoether oder Alkylaryl-polyglykoether zugesetzt werden. Als Zusätze zur Erhöhung der Dispergierwirkung sind auch polymere anionische Emulgatoren, die Sulfonsäuregruppen enthalten, z.B. auf Basis von Maleinsäureanhydrid-Copolymerisaten oder Oligourethanen, wie sie  
5 z.B. in den Patentanmeldungen EP-A-0 331 066 bzw. EP-A-0 400 410 beschrieben sind, geeignet. Bevorzugt wird die Polymerisation jedoch ohne Zusatz von Emulgatoren durchgeführt, da sie in der Regel die Schaumneigung der Dispersion erhöhen.

10 Zur Erniedrigung des Polymerisationsgrades der aufgepfropften Copolymerisat-Ketten können auch Kettenüberträger bzw. Regler mitverwendet werden. Geeignet hierzu sind z.B. Ethylmercaptan, n- oder tert-Butylmercaptan, n- oder tert-Dodecylmercaptan oder Thioglykolsäure.

15 Bei Verwendung des bevorzugten Redoxsystems aus Wasserstoffperoxid und Schwermetallsalz erzielt man Umsätze von 95-98%, so dass in den meisten Fällen noch ein gewisser Gehalt an Restmonomeren in der Dispersion verbleibt. Ein solcher Restmonomergehalt wird üblicherweise durch einen zusätzlichen Arbeitsschritt, z.B. in Form einer Destillation, verringert.

20 Der Restmonomergehalt kann jedoch auch durch eine andere einfache Maßnahme auf sehr niedrige Werte abgesenkt werden und der Reaktionsumsatz weiter gesteigert werden: Es hat sich bewährt, im Anschluss an die Polymerisation mit dem wasserlöslichen Initiatorsystem einen öllöslichen und in Wasser schwerlöslichen Radikalstarter, wie z.B. ein organisches Peroxid, zur Nachaktivierung zuzusetzen und die  
25 Polymerisation damit zu Ende führen. In Wasser schwerlöslich bedeutet hierbei, dass sich weniger als 1% des organischen Peroxids bei 23°C in Wasser lösen. Geeignet hierfür sind als organische Peroxide z.B. Dibenzoylperoxid, Di-tert-butylperoxid, tert-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid oder Bis-cyclohexylperoxidicarbonat.

30 Unter Anwendung dieser beiden Schritte, Polymerisation mit einem wasserlöslichen Initiator und Nachaktivierung mit einem öllöslichen Initiator, können Umsätze von

>99,8% und Restmonomergehalte von < 50 ppm für die einzelnen Monomere erzielt werden, insbesondere wenn ein Reduktionsmittel und/oder Schwermetallsalz zur Polymerisation mitverwendet wurde.

5 Die Polymerisation wird bei pH-Werten von 2,5-9 und bevorzugt im schwach sauren Bereich bei pH-Werten von 3-5,5 ausgeführt. Der pH-Wert kann vor oder während der Polymerisation mit Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure oder Ammoniumchlorid oder mit Basen wie Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak auf den gewünschten Wert eingestellt werden. Hierzu können auch Puffersysteme wie  
10 Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat oder Natriumhydrogencarbonat verwendet werden.

Bevorzugt wird der pH-Wert nach Abschluss der Polymerisation unter Verwendung von geeigneten Lösungen üblicher Säuren und Basen auf pH 5-8 eingestellt.

15 Um möglichst helle, wenig gefärbte Dispersionen zu erhalten, können der Dispersion weiterhin Komplexbildner zugesetzt werden, um die im Polymerisationsprozess gegebenenfalls verwendeten Schwermetallionen zu komplexieren und dadurch auch die Lagerstabilität der Dispersion zu erhöhen. Hierzu sind z.B. Ethylendiamintetra-  
20 essigsäure, Nitrilotriessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Polyasparaginsäure, Iminodibernsteinsäure bzw. ihre entsprechenden Salze geeignet. Die Einsatzmenge an Komplexbildner hängt von der eingesetzten Menge Schwermetallsalz ab und beträgt üblicherweise 1-10 mol pro mol Schwermetallion. Bevorzugt werden 1,1 - 5 mol pro mol Schwermetallion zugesetzt.

25 Zur Erhöhung der Lagerstabilität der wässrigen Polymerdispersion ist darüber hinaus der Zusatz eines geeigneten Biozids vorteilhaft. Geignet hierzu sind z.B. Biozide auf Basis von Isothiazolinonen, Benzisothiazolinonen oder auch Biozide auf Basis von Formaldehyd-Benzylalkohol-Kondensaten, die nach der Zugabe zur wässrigen Dis-  
30 persion Formaldehyd freisetzen.

Die Konzentration der erhaltenen Polymerdispersionen liegt im Bereich von 10 - 40 Gew.-%, bevorzugt von 18 - 30 Gew.-%.

Im erfindungsgemäßen 2-Komponentensystem kommen neutrale oder saure Cellulasen zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um Enzymkomplexe, die am Abbau nativer Cellulose beteiligt sind. Diese Enzymkomplexe enthalten verschiedene, synergistisch wirkende Enzymkomponenten, u.a. 1,4- $\beta$ -D-Glucan-4-glucanohydrolasen (E.C. 3.2.1.4), Endo-1,3(4)- $\beta$ -Glucanase (E.C. 3.2.1.6),  $\beta$ -Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und Cellulose-1,4- $\beta$ -cellobiosidase (E.C. 3.2.1.91).

Die Herstellung der Cellulasen erfolgt typischerweise aus Bakterien- oder Pilzkulturen. Beispiele für cellulaseproduzierende Bakterien und Pilze sind:

*Bacillus hydrolyticus*, *Cellulobacillus mucosus*, *cellulobacillus myxogenes*, *Cellulomonas* sp., *Cellvibrio fulvus*, *Celluvibrio vulgaris*, *Clostridium thermocellulaseum*, *Clostridium Thermocellum*, *Corynebacterium* sp., *Cytophaga globulosa*, *Pseudomonas fluorescens* var. *cellulosa*, *Pseudomonas solanacearum*, *Bacterioides succinogenes*, *ruminococcus albus*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Sorandium composition*, *Butyrivibrio*, *Clostridium* sp., *Xanthomonas cyamopsidis*, *Sclerotium bataticola*, *Bacillus* sp., *Thermoactinomyces* sp., *Actinobifida* sp., *Actinomycetes* sp., *Streptomyces* sp., *Arthrobotrys superba*, *Aspergillus aureus*, *Aspergillus flavipes*, *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus fuchuenis*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus oryzae*, *Aspergillus rugulosus*, *Aspergillus sojae*, *Aspergillus sydwi*, *Aspergillus tamaril*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus unguis*, *Aspergillus ustus*, Takamine-Cellulase, *Aspergillus saitoi*, *Botrytis cinerea*, *Botryodiplodia theobromae*, *cladosporium cucumerinum*, *Cladosporium herbarum*, *Coccospora agricola*, *Curvularia lunata*, *Chaetomium thermophile* var. *coprophile*, *Chaetomium thermophile* var. *dissitum*, *Sporotrichum thermophile*, *Taromyces amersonii*, *Thermoascus aurantiacus*, *Humicola grisea* var. *thermoidea*, *Humicola insolens*, *Malbranchea puichella* var. *sulfurea*, *Myriococcum albomyces*, *Stilbella thermophile*, *Torula thermophila*, *Chaetomium globosum*, *Dictyostelium discoideum*, *Fusarium* sp., *Fusarium bulbigenum*, *Fusarium equiseti*, *Fusarium lateritium*,

- Fusarium lini, Fusarium oxysporum, Fusarium vasinfectum, Fusarium dimerum, Fusarium japonicum, Fusarium scirpi, fusarium solani, Fusarium moniliforme, Fusarium roseum, Helminthosporium sp., Memnoniella echinata, Humicola fucoatra, Humicola grisea, Monilia sitophila, Monotospora brevis, Mucor pusillus,
- 5 Mycosphaerella citrulina, Myrothecium verrucaria, Papulaspore sp., Penicillium sp., Penicillium capsulatum, Penicillium chrysogenum, Penicillium frequentana, Penicillium funiculosum, Penicillium janthinellum, Penicillium luteum, Penicillium piscarium, Penicillium soppi, Penicillium spinulosum, Penicillium turbatrum, Penicillium digitatum, Penicillium expansum, Penicillium pusillum, Penicillium
- 10 rubrum, Penicillium wortmanii, Penicillium variabile, Pestalotia palmarum, Pestalotiopsis westerdijkii, Phoma sp., Schizophyllum commune, Scopulariopsis brevicaulis, Rhizopus sp., Sporotrichum carnis, Sporotrichum pruinosum, Stachybotrys atra, Torula sp., Trichoderma viride (reesei), Trichurus cylindricus, Verticillium albo atrum, Aspergillus cellulosa, Penicillium glaucum, Cunninghamella sp., Mucor
- 15 mucedo, Rhizopus chinensis, Coremiella sp., Karlingia rosea, Phytophthora cactorum, Phytophthora citricola, Phytophthora parasitica, Pythium sp., Saprolegniaceae, Ceratocystis ulmi, Chaetomium globosum, Chaetomium indicum, Neurospora crassa, Sclerotium rolfsii, Aspergillus sp., Chrysosporium lignorum, Penicillium notatum, Pyricularia oryzae, Collybia velutipes, Coprinus sclerotigenus,
- 20 Hydnum henningsii, Irpex lacteus, Polyporus sulphureus, Polyporus betreus, Polystictus hirsutus, Trametes vitata, Irpex consolus, Lentines lepideus, Poria vaporaria, Fomes pinicola, Lenzites styracina, Merulius lacrimans, Polyporus palustris, Polyporus annosus, Polyporus versicolor, Polystictus sanguineus, Poria vailantii, Puccinia graminis Tricholoma fumosum, Tricholoma nudum, Trametes
- 25 sanguinea, Polyporus schweinitzii FR; Conidiophora carebella,

Bei den cellulaseproduzierenden Mikroorganismen kann es sich auch um gentechnisch modifizierte Typen handeln.

Die bevorzugt einzusetzenden sauren Cellulase zeigen ein Aktivitätsoptimum im pH-Wert-Bereich von 4 - 6. Beispielhaft seien hier die Enzymprodukte Cellusoft® L der Firma Novo Nordisk und IndiAge® 2XL der Firma Genencor genannt.

- 5 Das erfindungsgemäße System kann neben den beiden eigentlichen Wirkstoffen A und B noch weitere, in der Textilbehandlung übliche Additive enthalten, wie z.B. Waschmittel, Netzmittel, Sequestriermittel, Lauffaltenverhinderer oder auch zusätzliche Bimssteine.
- 10 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung eines stone-wash Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben durch Behandlung der gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben in wässriger Flotte mit dem erfindungsgemäßen 2-Komponentensystem enthaltend die beiden Komponenten
- 15 A mindestens eine Cellulase und  
B eine wässrige Polymerdispersion, bei deren Feststoffteilchen es sich um Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate handelt, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind.
- 20 Bei den gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben handelt es sich um alle Formen von gefärbter, natürlicher oder regenerierter Baumwolle für die textile Anwendung sowie um Baumwoll-Mischgewebe. Derartige Baumwoll-Mischgewebe enthalten bis zu 40% einer weiteren Komponente aus Polyester, Polyamid oder Polyurethan. Die Färbung kann über Reaktivfarbstoffe, Direktfarbstoffe, Küpenfarbstoffe oder Schwefelfarbstoffe erfolgen.
- 25

Bevorzugt handelt sich bei den Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben um Denim. Besonders bevorzugt handelt es sich um Indigo-gefärbtes Denim-Material, z.B. für Bluejeans.



Das erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung der Baumwoll- oder baumwollhaltigen Gewebe wird so durchgeführt, dass die Komponenten A und B des erfindungsgemäßen 2-Komponentensystems der wässrigen Flotte entweder einzeln oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt werden

5

Im letzteren Fall wird das 2-Komponentensystem vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren als eigenständige Formulierung hergestellt, indem man die Cellulase als Feststoff oder als wässrige Lösung und die Polymerdispersion miteinander vermischt. Hierbei werden die jeweilige Einsatzform der Cellulase (Feststoff oder wässrige Lösung) und die Polymerdispersion in einem Gewichtsverhältnis von 10:1 bis 1:100 eingesetzt. Bevorzugt ist ein Gewichtsverhältnis von 1:2 bis 1:16, besonders bevorzugt von 1:4. Gegebenenfalls werden hierbei auch die weiteren, in der Textilbehandlung üblichen Additive zugemischt, wie z.B. Waschmittel, Netzmittel, Sequestriermittel, Lauffaltenverhinderer oder auch zusätzliche Bimssteine. Es ist aber auch möglich, diese Additive einzeln gleichzeitig oder nacheinander der Behandlungsflotte zuzusetzen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Baumwoll- oder baumwollhaltige Material in einer geeigneten Waschmaschine, z.B. in einer speziellen Jeanswaschmaschine, bei einer Temperatur von 30-65°C und einem pH-Wert von ungefähr 4-6 für 15-90 Minuten unter getrenntem oder gemeinsamem Zusatz von 0.1-5 Gew.-%, bevorzugt 0,5-1 Gew.-% einer Cellulase in der jeweiligen Einsatzform (Feststoff oder wässrige Lösung) (z.B. IndiAge® 2XL oder Cellusoft® L) und 0.5-10 Gew.-%, bevorzugt 2-8 Gew.-% der wässrigen Polymerdispersion bei einem Flottenverhältnis von 1:3 bis 1:20 behandelt. Die Prozentangaben für die Cellulase-Komponente und die wässrige Polymerdispersion beziehen sich dabei jeweils auf das Warengewicht des Textilmaterials.

Vorzugsweise wird die Behandlung bei einem pH-Wert von 4.5-5.5 über einen Zeitraum von 30-75 Minuten bei einer Temperatur von 40-60°C durchgeführt.

Die pH-Einstellung in der Behandlungsflotte erfolgt durch Zusatz eines geeigneten Puffers. Hierbei sind aus dem Stand der Technik bekannten Puffer geeignet, wie z.B. Citrat, Phosphat, Acetat oder deren Mischungen.

- 5 Im Anschluss an die Behandlung mit dem 2-Komponentensystem erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren üblicherweise eine Desaktivierung der Cellulase, bevorzugt durch Erhöhung des pH-Wertes auf Werte größer 7.5 oder Erhöhung der Temperatur auf oder oberhalb 70°C oder durch Kombination beider Maßnahmen.
- 10 Im Vorfeld zum erfindungsgemäßen Verfahren wird in der Regel eine enzymatische Entschlichtung des Rohmaterials durchgeführt. Diese erfolgt z.B. nach Zusatz einer handelsüblichen Amylase und eines handelsüblichen nichtionischen Waschmittels in einer Jeanswaschmaschine.
- 15 Gegenstand der Erfindung sind ferner die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Erzeugung eines Stone-wash-Effektes behandelten gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Gewebe.
- 20 Die Verwendung des erfindungsgemäßen 2-Komponentensystems zur Behandlung der gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Gewebe führt überraschenderweise zu einem sehr geringen Backstaining bei einem gleichzeitig exzellenten Stone-wash-Effekt. Vorteilhafterweise kommt es durch die Anwesenheit der wässrigen Polymerdispersion, deren Feststoffteilchen auf Stärke aufgepfropfte Styrol/(Meth)acrylsäure-ester-Copolymerisate darstellen, nicht zu einer Deaktivierung der Cellulasen, so wie
- 25 dies bei verschiedenen anderen Additiven, wie z.B. den anionischen Alkansulfonatkomponenten, zu beobachten ist.

**Beispiele:****I Herstellung der wässrigen Polymerdispersionen (Komponente B)****5      Beispiel 1**

In einem 2l-Planschliffkolben mit Mantelheizung, Rührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoff bei einer Rührerdrehzahl von 250 U/min 100,2 g oxidativ abgebaute, kationisierte Kartoffelstärke (Amylofax<sup>®</sup> 15 der Fa. Avebe) in 926 g vollentsalztem Wasser dispergiert und durch Erwärmen auf 86°C gelöst. Nacheinander werden dann 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung und 67,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und die Lösung bei 86°C für 15 min nachgerührt.

Dann werden gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min bei 86°C die folgenden zwei Lösungen zudosiert:

- 1) Mischung aus
- |                |                    |
|----------------|--------------------|
| 168,75 g       | Styrol,            |
| 78,75 g        | n-Butylacrylat und |
| 20      45,0 g | Methylmethacrylat  |
- 2) 85,3 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Beendigung der Zuläufe wird der Reaktionsansatz mit 350 g vollentsalztem Wasser versetzt und noch 15 min bei 70°C nachgerührt. Anschließend werden zur Nachaktivierung 1,2 g tert-Butylhydroperoxid (85%ige wässrige Lösung) zugesetzt. Nach weiteren 60 min bei 70°C wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein 100 µm Polyamid-Filtertuch filtriert. Die Dispersion wird dann mit 10 g einer 10%igen Lösung von Ethylendiamintetraacetat als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 12 g einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 19,8 Gew.% und einer Viskosität von < 10 mPas. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,900 (660 nm, 1 cm-Küvette).

5

### Beispiel 2

In einem 2l-Planschliffkolben mit Mantelheizung, Rührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoff bei einer Rührerdrehzahl von 250 U/min 106,8 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692 der Fa. Avebe) in 1066 g vollentsalztem Wasser dispergiert und durch Erwärmen auf 86°C gelöst. Nacheinander werden dann 10 20,0 g einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung und 64,5 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und die Lösung bei 86°C für 15 min nachgeführt.

15 Dann werden gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min bei 86°C die folgenden zwei Lösungen zudosiert:

1) Mischung aus

167,0 g Styrol,  
83,5 g n-Butylacrylat und  
20 83,5 g tert-Butylacrylat

2) 97,4 g einer 3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

25 Nach Beendigung der Zuläufe wird der Reaktionsansatz noch 15 min bei 86°C nachgeführt. Anschließend werden zur Nachaktivierung 1,85 g tert-Butylhydroperoxid (80%ige wässrige Lösung) zugesetzt. Nach weiteren 60 min bei 86°C wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein 100 µm Polyamid-Filtertuch filtriert. Die Dispersion wird dann mit 11,6 g einer 10%igen Lösung von Ethylendi-  
30 aminetetracetat (als Tetranatriumsalz) versetzt und mit 12 ml einer 10%igen Natronlauge auf pH 6,5 gestellt.

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,6 Gew.% und einer Viskosität von < 10 mPas. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 0,462 (660 nm, 1 cm-Küvette).

5

**Beispiel 3**

In einem 2l-Planschliffkolben mit Mantelheizung, Rührer und Rückflusskühler werden unter Stickstoff bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min 124,5 g oxidativ abgebaute Kartoffelstärke (Perfectamyl® A 4692, Fa. Avebe) in 1025 g vollentsalztem Wasser dispergiert und durch Erwärmen auf 86°C gelöst. Nacheinander werden dann 23,2 g einer 1%igen Eisen(II)sulfat-Lösung und 116,1 g einer 3,3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben und die Lösung bei 86°C für 15 min nachgerührt.

Dann werden gleichzeitig, aber getrennt mit konstanter Dosiergeschwindigkeit innerhalb von 90 min bei 86°C die folgenden zwei Lösungen zudosiert:

- 1) Mischung aus  
192,8 g Styrol,  
115,4 g n-Butylacrylat und  
13,0 g Acrylsäure
- 2) 93,7 g einer 3,3%igen Wasserstoffperoxid-Lösung

Nach Beendigung der Zuläufe wird der Reaktionsansatz noch 15 min bei 86°C nachgerührt. Anschließend werden zur Nachaktivierung 1,2 g tert-Butylhydroperoxid (85%ige wässrige Lösung) zugesetzt. Nach weiteren 60 min bei 86°C wird der Ansatz auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein 100 µm Polyamid-Filtertuch filtriert. Die Dispersion wird dann mit konzentrierter Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 6,5 gestellt.

30

Man erhält eine feinteilige Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,7 Gew.% und einer Viskosität von < 10 mPas. Die Extinktion einer daraus hergestellten 2,5%igen Lösung beträgt 1,052 (660 nm, 1 cm-Küvette).

## 5 II Behandlung von Jeans zur Erzeugung des stone-wash Effektes

### Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

10 In einer Jeanswaschmaschine (Typ Unimac UF50) wird bei einem Flottenverhältnis von 1:10 vorentschlichtetes Testmaterial (Jeanshosen mit Innentaschen aus weißer Baumwolle) vorgelegt. Die Temperatur beträgt 55°C. Durch Zugabe von 1.2 g/l Zitronensäure-Monohydrat und 2.6 g/l Dinatriumhydrogenphosphat wird ein pH-Wert von circa 4.9 eingestellt. Nach Zugabe von 1 Gew.-% IndiAge 2XL (Cellulaseprodukt der Firma Genencor) und 4 Gew.-% einer wässrigen Polymerdispersion aus Beispiel 2 erfolgt für 60 min bei 55°C die Behandlung in der Waschmaschine.

15 Die Prozentangaben für die Cellulase und die wässrige Polymerdispersion beziehen sich jeweils auf das Warengewicht des Textilmaterials. Die anschließende Enzymdesaktivierung erfolgt über Temperaturerhöhung auf 70°C und gleichzeitige Einstellung des pH-Werte auf 9 – 10. Nach Ablassen der Flotte wird einmal mit Frischwasser gefüllt und 10 min nachgespült.

20

### Beispiel 5 (Stand der Technik ohne Additiv)

Das Verfahren wird wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, mit dem einen Unterschied, dass auf die Zugabe der wässrigen Polymerdispersion verzichtet wird.

### 25 Beispiel 6 (Stand der Technik unter Zusatz einer Protease, vgl. WO 94/29426)

Das Verfahren wird wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt, mit dem einen Unterschied, dass anstatt der wässrigen Polymerdispersion 0.01 Gew. -% der Protease Protex® OXG (Fa. Genencor) zugesetzt werden.

**Auswertung der Beispiele 4, 5 und 6:**

Die Auswertung der Beispiele 4, 5 und 6 erfolgt visuell durch eine Gruppe von drei geschulten Personen nach den Kriterien Abrieb auf der Hosenaußenseite, Backstaining an der Innenseite der Hosenbeine und Backstaining an den Innentaschen der Hose.

Beurteilt wurde anhand einer Skala von 1 bis 9, wobei in Bezug auf Abrieb die Noten 1-3 für einen schlechten Abrieb, die Noten 4-6 für einen mittleren Abrieb und die Noten 7-9 für einen guten Abrieb stehen. Bezüglich Backstaining stehen die Noten 1-3 für ein geringes Backstaining, die Noten 4-6 für ein mittleres Backstaining und die Noten 7-9 für ein sehr hohes Backstaining. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

	Abrieb (Hosenaußenseite)	Backstaining (Hoseninnenseite)	Backstaining (Innentaschen)
Beispiel 4	4	1	1
Beispiel 5	4	6	6
Beispiel 6	5	2	2

Man erkennt deutlich, dass durch das erfindungsgemäße Verfahren ein Jeansmaterial erhalten wird, das sich im Vergleich zu einer reinen Cellulasebehandlung durch ein drastisch vermindertes Backstaining bei gleich gutem Abrieb auszeichnet. Im Vergleich zur Behandlung mit einer Cellulase-Protease Kombination führt das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls zu einem geringeren Backstaining.

**Patentansprüche:**

1. 2-Komponentensystem zur Erzeugung eines Stone-wash-Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben, welches die beiden  
5 Komponenten  
A mindestens eine Cellulase und  
B eine wässrige Polymerdispersion, bei deren Feststoffteilchen es sich um Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate handelt, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind,  
10 enthält.
2. 2-Komponentensystem nach Anspruch 1, wobei als Komponente B eine wässrige Polymerdispersionen von Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisaten eingesetzt wird, die erhältlich ist durch eine radikalisch initiierte Emul-  
15 sionspolymerisation von  
(a) 30-60 Gew.-% mindestens eines gegebenenfalls substituierten Styrols  
(b) 30-60 Gew.-% mindestens eines Acryl- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkylesters und  
(c) 0-10 Gew.-% an einem oder mehreren ethylenisch ungesättigten  
20 copolymerisierbaren Monomeren, die von (a) und (b) verschieden sind,  
in Gegenwart von  
(d) 10-40 Gew.-% Stärke,  
25 wobei die Gew.-% Angaben jeweils auf die Summe der Gew.-% aus (a) + (b) + (c) + (d) bezogen sind und diese Summe der Gew.-% 100 ergibt.
3. 2-Komponentensystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das  
30 oder die Monomere der Gruppe (b) ausgewählt sind aus der Gruppe Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat,



Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, tert. Butylmethacrylat, Hexylacrylat, Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Stearylacrylat und Stearylmethacrylat.

5

4. 2-Komponentensystem nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente (b) eine Mischung aus zwei Acrylaten und/oder Methacrylaten, wobei insbesondere eine Komponente n-Butylacrylat ist und das Mischungsverhältnis der beiden Acrylate und/oder Methacrylate 10:90 bis 90:10 beträgt, eingesetzt wird.

10

5. 2-Komponentensystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-4, dadurch gekennzeichnet, dass als Stärke native Stärke, abgebaute Stärke oder derivatisierte und gegebenenfalls zusätzlich abgebaute Stärke verwendet wird.

15

6. 2-Komponentensystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-5, dadurch gekennzeichnet, dass als Komponente A eine saure oder neutrale Cellulase eingesetzt wird.

20

7. 2-Komponentensystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, dass als Cellulase Enzymkomplexe eingesetzt werden, die ein oder mehrere Cellulasen ausgewählt aus der Gruppe der 1,4- $\beta$ -D-Glucan-4-glucanohydrolase (E.C. 3.2.1.4), Endo-1,3(4)- $\beta$ -Glucanase (E.C. 3.2.1.6),  $\beta$ -Glucosidase (E.C. 3.2.1.21) und Cellulose-1,4- $\beta$ -cellobiosidase (E.C. 3.2.1.91) enthalten.

25

8. Verfahren zur Erzeugung eines stone-wash Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben durch Behandlung der gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben in wässriger Flotte mit dem 2-Komponentensystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7.

30

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponenten A und B des 2-Komponentensystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 der wässrigen Flotte entweder einzeln oder aber als gemeinsame Formulierung zugesetzt werden.
- 5
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Behandlung mit dem 2-Komponentensystem eine Desaktivierung der Cellulase erfolgt, bevorzugt durch Erhöhung des pH-Wertes auf Werte größer 7.5 oder Erhöhung der Temperatur auf oder oberhalb
- 10 70°C oder durch Kombination beider Maßnahmen.
11. Gefärbte Baumwoll- oder baumwollhaltige Gewebe, die mit dem 2-Komponentensystem nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-7 behandelt worden sind.
- 15
12. Verwendung einer wässrigen Polymerdispersion, bei deren Feststoffteilchen es sich um Styrol/(Meth)acrylsäureester-Copolymerisate handelt, die auf Stärke als Pfropfgrundlage aufgepfropft sind, zur Erzeugung eines Stone-wash-Effektes auf gefärbten Baumwoll- oder baumwollhaltigen Geweben.
- 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/00705

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C11D3/386 C11D3/37 D06M16/00 D06P5/02 D06P5/15		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C11D D06M D06P D06L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 35363 A (IVAX IND INC) 28 December 1995 (1995-12-28) claims 1,7	1-4,6-11
A	EP 0 665 322 A (RAKUTO KASEI IND CO LTD ; MEIJI SEIKA KAISHA (JP)) 2 August 1995 (1995-08-02) example 1	1,6-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198849 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1988-351498 XP002166486 & JP 63 264980 A (IDEMITSU PETROCHEM CO), 1 November 1988 (1988-11-01) abstract	1-3,5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art '&' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  4 May 2001		Date of mailing of the international search report  14/05/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Saunders, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/00705

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9535363	A	28-12-1995	AU 2602895 A	15-01-1996
			CA 2192947 A	28-12-1995
			JP 11501701 T	09-02-1999
			JP 3128136 B	29-01-2001
			ZA 9503919 A	18-04-1996
EP 0665322	A	02-08-1995	JP 7216745 A	15-08-1995
			BR 9500356 A	12-09-1995
			CN 1112980 A	06-12-1995
			US 5885306 A	23-03-1999
JP 63264980	A	01-11-1988	JP 1802085 C	26-11-1993
			JP 5012467 B	18-02-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00705

## A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/386 C11D3/37 D06M16/00 D06P5/02 D06P5/15

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D D06M D06P D06L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 35363 A (IVAX IND INC) 28. Dezember 1995 (1995-12-28) Ansprüche 1,7	1-4,6-11
A	EP 0 665 322 A (RAKUTO KASEI IND CO LTD ; MEIJI SEIKA KAISHA (JP)) 2. August 1995 (1995-08-02) Beispiel 1	1,6-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198849 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1988-351498 XP002166486 & JP 63 264980 A (IDEMITSU PETROCHEM CO), 1. November 1988 (1988-11-01) Zusammenfassung	1-3,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Mai 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9535363 A	28-12-1995	AU 2602895 A	15-01-1996
		CA 2192947 A	28-12-1995
		JP 11501701 T	09-02-1999
		JP 3128136 B	29-01-2001
		ZA 9503919 A	18-04-1996
EP 0665322 A	02-08-1995	JP 7216745 A	15-08-1995
		BR 9500356 A	12-09-1995
		CN 1112980 A	06-12-1995
		US 5885306 A	23-03-1999
JP 63264980 A	01-11-1988	JP 1802085 C	26-11-1993
		JP 5012467 B	18-02-1993